

JP1997095533A

1997-4-8

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-95533

(43)【公開日】

平成9年(1997)4月8日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 95533

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) April 8 days

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成9年(1997)4月8日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) April 8 days

**Technical**

(54)【発明の名称】

無色透明性ポリイミド樹脂材料およびそれを用いたフィルムまたはコーティング膜

(54) [Title of Invention]

COLORLESS AND TRANSPARENT POLYIMIDE  
RESIN MATERIAL AND FILM OR COATING WHICH  
USES THAT

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 73/10 NTF

C08J 5/18 CFG

C09D179/08 PLX

// C08L 79:08

【FI】

C08G 73/10 NTF

C08J 5/18 CFG

C09D179/08 PLX

【請求項の数】

4

【出願形態】

FD

【全頁数】

6

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 73/10 NTF

C08J 5/18 CFG

C09D179/08 Plux

//C08L 79:08

[FI]

C08G 73/10 NTF

C08J 5/18 CFG

C09D179/08 Plux

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

6

**Filing**

【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

**JP1997095533A**

**1997-4-8**

(21)【出願番号】

特願平7-276482

(22)【出願日】

平成7年(1995)9月29日

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000157603

【氏名又は名称】

丸善石油化学株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

(71)【出願人】

【識別番号】

591030499

【氏名又は名称】

大阪市

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

松本 利彦

【住所又は居所】

神奈川県厚木市田村町4-13

(72)【発明者】

【氏名】

黒崎 壽一

【住所又は居所】

東京都国分寺市富士本町1-26-12

(72)【発明者】

【氏名】

大野 敏信

【住所又は居所】

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 7 - 276482

(22) [Application Date]

1995 (1995) September 29 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000157603

[Name]

**MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.**

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Hatchobori 2-25-10

(71) [Applicant]

[Identification Number]

591,030,499

[Name]

**OSAKA CITY**

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakanoshima 1 - 3 - 20

(72) [Inventor]

[Name]

Matsumoto Toshihiko

[Address]

Kanagawa Prefecture Atsugi City Tamura town 4 - 13

(72) [Inventor]

[Name]

Kurosaki Juichi

[Address]

Tokyo Prefecture Kokubunji City Fuji Honmachi 1 - 26 - 12

(72) [Inventor]

[Name]

Ono Toshinobu

[Address]

JP1997095533A

1997-4-8

大阪府東大阪市加納7-23-6-1408

Osaka Prefecture Higashi Osaka City Kano 7 - 23 - 6 - 1408

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

西口 郁三

Nishiguchi Kaoru three

【住所又は居所】

[Address]

大阪府枚方市楠葉丘2丁目-7-2

Osaka Prefecture Hirakata City Kusunoki lobe hill 2 -Chome  
- 7 - 2

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

加藤 孝

Kato Takashi

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

フッ素原子またはリン原子を含まない新規なポリイミドであって無色透明性のポリイミド樹脂材料、その中間体であるポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液および上記樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜を提供する。

phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution of polyamic acid which is intermediate of the polyimide resin material, of colorless and transparent with novel polyimide which does not include fluorine atom or phosphorus atom and film or coating which uses above-mentioned resin material are offered.

【解決手段】

[Means to Solve the Problems]

下式[1]または[2]で表される酸二無水物を昇華等により十分に精製してジアミンと反応させて得られ、15 $\mu$ m 厚のフィルムの、250~800nm の紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて透過部分の面積が、全面積の 70%以上であるポリイミド樹脂材料、その中間体溶液およびその樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜。

acid dianhydride which is displayed with formula below [1] or [2] refining in fully with sublimation, etc reacting with diamine, it is acquired, in, graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum of 250 - 800 nm of film of 15 $\mu$ m thick surface area of transmissive section, intermediate solution of polyimide resin material, which is 70% or more of entire surface area and film or coating, which uses its resin material

【化 1】

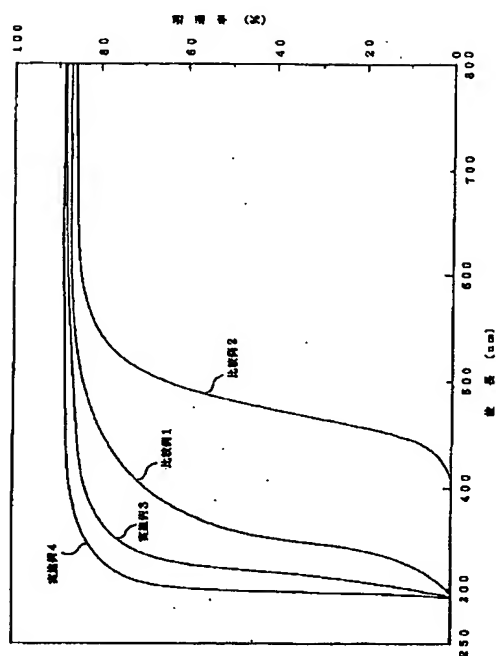
[Chemical Formula 1]



【化 2】

[Chemical Formula 2]





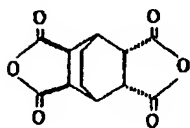
### Claims

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

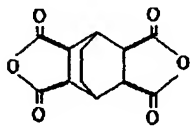
式[1]または[2]

#### 【化 1】



【1】

#### 【化 2】



【2】

で表されるビシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと

[Claim(s)]

[Claim 1]

Formula [1] or [2]

[Chemical Formula 1]

[Chemical Formula 2]

So refining bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is displayed with combination or activated charcoal treatment with combination, activated charcoal treatment and recrystallization with the recrystallization and

反応させることにより得られ、厚さ 15  $\mu\text{m}$  のフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250~800nm の波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とする無色透明性ポリイミド樹脂材料。

#### 【請求項 2】

請求項 1 記載の式[1]または[2]で表されるビスシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと部分的に反応させることにより得られるポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液であって、それを加熱、硬化させて厚さ 15  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250~800nm の波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とするポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液。

#### 【請求項 3】

該フェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒が、フェノール、4-メキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、m-クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、カプロラクタム、テトラメチル尿素、スルホランまたはブチロラクトンである請求項 2 記載の溶液。

#### 【請求項 4】

請求項 1 の無色透明性ポリイミド樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜。

#### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素原子またはリン原子を全く含まない新規な無色透明性ポリイミド樹脂材料およびその中間体であるポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液ならびに上記樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜に関する。

【0002】

#### 【従来の技術】

sublimation, and with combination of recrystallization and sublimation in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which was acquired by reacting with the diamine, measured in film of thickness 15  $\mu\text{m}$ , average transmittance inside range of wavelength of 250 - 800 nm, is 70% or more and colorless and transparent polyimide resin material. which is made feature

#### 【Claim 2】

Formula which is stated in Claim 1 [1] or refining bicyclo [2.2.2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is displayed with [2] with combination or activated charcoal treatment with combination, activated charcoal treatment and recrystallization with recrystallization and the sublimation, and with combination of recrystallization and sublimation with phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution of polyamic acid which is acquired diamine and the partially by reacting, it heats that, Hardening, average transmittance inside range of wavelength of 250 - 800 nm in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which it measured in polyimide film of thickness 15  $\mu\text{m}$ , is 70% or more and phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution. of polyamic acid which is made feature

#### 【Claim 3】

said phenol type solvent and/or aprotic polar solvent, solution. which is stated in Claim 2 which is a phenol, 4-methoxy phenol, 2,6-dimethyl phenol, m-cresol, N, N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, N, N-dimethylformamide, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide, caprolactam, tetramethyl urea, sulfolane or a butyrolactone

#### 【Claim 4】

film or coating. which uses colorless and transparent polyimide resin material of Claim 1

#### 【Description of the Invention】

【0001】

#### 【Technological Field of Invention】

this invention regards phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution of polyamic acid which is a novel colorless and transparent polyimide resin material and its intermediate which do not include fluorine atom or phosphorus atom completely and film or coating which uses above-mentioned resin material.

【0002】

#### 【Prior Art】

ポリイミドは、優れた耐熱性を有するので、種々の分野で重用されている機能性樹脂であるが、一般に着色が強く、不透明であるために用途に限界があった。

【0003】

そこで、色相および透明性の改善について研究が行われ、例えば特開平 6-271670 号公報のように、ポリイミドを構成する 1 つの成分であるテトラカルボン酸二無水物として、フッ素原子を含む化合物が使われるようになった。

しかしながら、フッ素原子を含むテトラカルボン酸二無水物は、製法が複雑でしかも原料が高価なために不経済であるという欠点があった。

【0004】

また、他の方法としてポリイミドの中間体のポリアミック酸を合成する際に、亜リン酸トリフェニルを加えて透明性を改善することも知られているが(特開平 6-116331 号)、この場合は得られたポリイミドが微量のリン原子を含有し、エレクトロニクス用としては好ましくないという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術のこのような欠点を解決するもので、その目的は、分子中にフッ素原子を含まず、かつ、リン原子を含まない新規なポリイミドであって、しかも無色透明性のポリイミド樹脂材料およびその中間体であるポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液ならびに上記樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、精製した特定構造のテトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリイミド樹脂材料は、紫外線・可視光吸収スペクトルにおいて特定の性質を示し、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明の要旨は、第 1 に、式[1]または[2]

Because polyimide has heat resistance which is superior, it is a functional resin which heavy business is done with various field, but coloration is strong generally, because it is an opaque there was a limit in application.

【0003】

Then, it reached point where compound where research is done concerning improvement of hue and transparency, like for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-271670 disclosure, includes fluorine atom configuration is done polyimide as tetracarboxylic acid dianhydride which is a component of one which, is used.

But, tetracarboxylic acid dianhydride which includes fluorine atom, production method being complicated, had deficiency that furthermore starting material is uneconomic because of the expensive.

【0004】

In addition, when synthesizing polyamic acid of intermediate of polyimide as other method, it is known that transparency is improved including the triphenyl phosphite but (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-1163 31 number), in this case polyimide which is acquired contains the phosphorus atom of trace amount, as one for electronics there was a problem that is not desirable.

【0005】

[Problems to be Solved by the Invention]

With novel polyimide which as for this invention, being something which solves this kind of deficiency of Prior Art, as for objective, does not include fluorine atom in molecule, at same time, does not include phosphorus atom, Furthermore it is to offer phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution of polyamic acid which is a polyimide resin material and its intermediate of colorless and transparent and film or coating which uses above-mentioned resin material.

【0006】

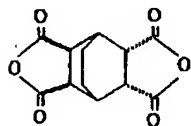
[Means to Solve the Problems]

As for these inventors, result of diligent investigation, as for polyimide resin material which is acquired from tetracarboxylic acid dianhydride and diamine of specific structure which was refined, specific property is shown in ultraviolet light \* visible light absorption spectrum, above-mentioned objective can be achieved to discover, this invention was completed.

【0007】

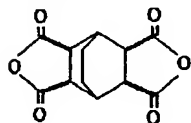
As for gist of namely, this invention, in first, Formula [1] or [2]

【化 3】



【 1 】

【化 4】



【 2 】

で表されるビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと反応させることにより得られ、厚さ 15  $\mu$ m のフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250~800nm の波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とする無色透明性ポリイミド樹脂材料にあり、第 2 に、上記式[1]または[2]で表されるビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物を再結晶と昇華との組合せ、活性炭処理と再結晶との組合せ、または活性炭処理と再結晶と昇華との組合せで精製してジアミンと部分的に反応させることにより得られるポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液であって、それを加熱、硬化させて厚さ 15  $\mu$ m のポリイミドフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250~800nm の波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であることを特徴とするポリアミック酸のフェノール系溶媒および/または非プロトン性極性溶媒溶液にあり、第 3 に、上記無色透明性ポリイミド樹脂材料を用いたフィルムまたはコーティング膜にある。

【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明の上記樹脂材料は、本発明者等の発明による特願平 6-119610 号に記載の新規なポリイミドと同一の構造を有するものであり、該ポリイミドは殆ど無色に近く透明性もかなり高いもの

[Chemical Formula 3]

[Chemical Formula 4]

So refining bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is displayed with combination or activated charcoal treatment with combination, activated charcoal treatment and recrystallization with the recrystallization and sublimation, and with combination of recrystallization and sublimation in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which was acquired by reacting with the diamine, measured in film of thickness 15  $\mu$ m, average transmittance inside range of wavelength of 250 - 800 nm, is 70% or more and bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is colorless and transparent polyimide resin material which is made feature, in second, is displayed with above Formula [1] or [2] combination with combination, activated charcoal treatment and recrystallization with the recrystallization and sublimation, Or refining with activated charcoal treatment and with combination of recrystallization and the sublimation with phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution of polyamic acid which is acquired diamine and partially by reacting, heating and hardening that average transmittance inside range of wavelength of 250 - 800 nm in the graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which it measured in polyimide film of thickness 15  $\mu$ m, It is 70% or more and there is a phenol type solvent and/or aprotic polar solvent solution of polyamic acid which is made feature it is film or coating which uses above-mentioned colorless and transparent polyimide resin material for third.

【0008】

## [Embodiment of the Invention]

As for above-mentioned resin material of this invention, as novel polyimide which with this inventor or other invention is stated in Japan Patent Application Hei 6-119610 number being something which possesses same structure, as for said

であるが、本発明においてはその原料となるビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物を十分に精製して用いる。

【0009】

精製方法としては、再結晶と昇華との組合せによる精製、活性炭処理と再結晶との組合せによる精製、さらに活性炭処理、再結晶および昇華との組合せによる精製が挙げられ、好ましくは再結晶と昇華との組合せによる精製である。

単なる再結晶による精製では不十分であり、本発明の規定する紫外線・可視光吸収スペクトルにおける特性を有するポリイミド樹脂材料を得ることはできない。

なお、昇華とは、本来、固体から液体にならずに直接蒸気(気体)になることをいうが、本発明においては、加熱により融点以上の温度になり、粘性の高い熔融状態から蒸気(気体)になることも昇華に含めるものとする。

【0010】

本発明のポリイミド樹脂材料の原料の 1 つである上記式[1]または[2]で表されるビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物は、上記特願平 6-119610 号および同じく本発明者等の発明による特願平 6-119611 号に記載の方法により安価に簡便に製造することができる。

製造法の一例の概略は、フタル酸またはそれらのアルキルエステルの電解還元により得られる 3,5-シクロヘキサジエン-trans-1,2-ジカルボン酸またはそのアルキルエステルを用い、マレイン酸、フマル酸またはそのアルキルエステルまたは無水マレイン酸との Diels-Alder 反応によってビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸またはそのアルキルエステルとし、水素化後脱水環化するというものである。

【0011】

また、もう一方の原料であるジアミンとしては、上記テトラカルボン酸二無水物のイミド化が可能であれば特に限定されないが、例えば 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,4'-ジアミノテルフェニル、1,4-

polyimide almost to be close to the colorless also transparency they are quite high ones, but regarding to the this invention, refining bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which becomes starting material in the fully, it uses.

【0009】

As purification method, it refines with combination with recrystallization and the sublimation, refines with combination with activated charcoal treatment and recrystallization, furthermore can list refining with combination with activated charcoal treatment, recrystallization and the sublimation, it is refining with combination with preferably recrystallization and sublimation.

With mere recrystallization in refining with insufficient , it cannot obtain the polyimide resin material which possesses characteristic in ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which this invention stipulates.

Furthermore, sublimation, originally, from solid become liquid, directly, it becomes vapor (gas ), you say , but regarding to this invention, it becomes temperature of melting point or higher depending upon heating, it does also from molten state where viscosity is high becoming vapor (gas ) includes to sublimation.

【0010】

It can produce bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which is displayed with above Formula [1] or [2] which is a one of starting material of polyimide resin material of this invention, simply in inexpensive with above-mentioned Japan Patent Application Hei 6-119610 number and the method which with this inventor or other invention is stated similarly in Japan Patent Application Hei 6-119611 number.

water-eliminating cyclization after hydrogenation does it is something where outline of the one example of production method maleic acid、 fumaric acid or makes bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid or alkyl ester with alkyl ester or Diels-Alder reaction of maleic anhydride 3 and 5 -cyclohexadiene-trans-1, 2- dicarboxylic acid where it isacquired phthalic acid or by electrolytic reduction of those alkyl ester or making use of the alkyl ester.

【0011】

In addition, if imidization of above-mentioned tetracarboxylic acid dianhydride is possible as diamine which is a starting material of another, especially it is not limited. XQPP U' -XQPP V' -XQPP W' -XQPP X' -XQPP Y' -diamino benzophenone、 1,4"-diamino terphenyl、 1, 4- bis (4 -aminophenoxy ) benzene、 1, 3- bis (3 -aminophenoxy ) benzene、 1, 3- bis (4 -aminophenoxy ) benzene、 bis [4 - (4



ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンおよび 4,4'-(p-アミノフェノキシ)ビフェニル等が挙げられる。

これらのジアミンは、それぞれ単独で用いてもよいし、2 種以上の混合物として用いてもよい。

また、これらのジアミンは上記テトラカルボン酸二無水物のような精製をせずに用いることもできるが、精製をすればなおよい。

【0012】

上記のようなテトラカルボン酸二無水物およびジアミンとからポリイミドを得る方法としては、高温でのみ重合させる一段重合法、または低温で先ずアミック酸を合成し、その後高温でイミド化する二段重合法があるが、高分子量のポリイミドを得るためには、好ましくは二段重合法で行なわれる。

一段重合法による場合は、重合条件としては 120~350 deg C、好ましくは 150~300 deg C の温度で 0.5~20 時間、好ましくは 1~15 時間であり、二段重合法の場合は、ポリアミック酸合成を 0~120 deg C、好ましくは 15~120 deg C、さらに好ましくは 80~110 deg C の温度で 0.5~100 時間、好ましくは 1~100 時間で行ない、その後イミド化を 120~350 deg C、好ましくは 150~300 deg C の温度で 0.5~20 時間、好ましくは 1~10 時間で行なう。

一段目のポリアミック酸合成を 0~120 deg C の範囲内であって、その高温側で行えば、重合度の高いポリアミック酸が得られ、それをイミド化すればイミド化率が高い重合物が得られ、このような樹脂材料は靱性に特に優れている。

ポリイミドの靱性を高めるには、ポリアミック酸生成の段階で出来るだけ重合度を上げ、しかもイミド化を抑制することが重要で、そのためには、本発明の場合は 80~110 deg C が最適である。

高重合度のポリイミドを得たい場合に第一段目であり高温にするとポリアミック酸の重合度が上がらないうちにイミド化が始まり、好ましくない。

【0013】

-aminophenoxy ) phenyl ] methane、2, 2- bis [ 4 - ( 4 -aminophenoxy ) phenyl ] propane、bis [ 4 - ( 4 -aminophenoxy ) phenyl ] sulfone、bis [ 4 - ( 3 -aminophenoxy ) phenyl ] sulfone and 4, 4' - you can list (p-aminophenoxy ) biphenyl etc. for example 4,4diamino diphenylmethane、4,4diamino diphenylether、4,4diamino diphenylsulfone、4,4diamino diphenylsulfide、4,4

It is possible to use these diamine, respectively with alone it is possible to use and, as blend of 2 kinds or more.

In addition, these diamine can also use refining like the above-mentioned tetracarboxylic acid dianhydride do,, but furthermore if it refines, it is good.

【0012】

With only high temperature it synthesizes amic acid first with one step polymerization method、 or low temperature which is polymerized as description above as method which obtains polyimide from tetracarboxylic acid dianhydride and diamine , after that there is a two-stage polymerization method which imidization is done with high temperature, but in order to obtain polyimide of high molecular weight, it is done with preferably two-stage polymerization method.

With one step polymerization method when, as polymerization condition with temperature of 120 - 350 deg C、 preferably 150~300 deg C with 0.5 - 20 hour、 preferably 1~1 5 hours , in case of two-stage polymerization method, it synthesizes polyamic acid 0 -120 deg C、 preferably 15~120 deg C、 furthermore with temperature of preferably 80~110 deg C with 0.5 - 100 hour、 preferably 1~10 0 hour, after that with temperature of 120 - 350 deg C、 preferably 150~300 deg C does imidoconversion with 0.5 - 20 hour、 preferably 1~10 hours.

If polyamic acid it synthesizes first stage inside range of 0 - 120 deg C, the polyamic acid where degree of polymerization is high is acquired, imidization it does that with high temperature side, polymer where imidization ratio is high is acquired, this kind of resin material especially is superior in toughness.

To raise toughness of polyimide, degree of polymerization is increased as much as possible with step of polyamic acid formation, furthermore controls the imidization being important, for that, in case of this invention 80 - 110 deg C are optimum.

When you want to acquire polyimide of high degree of polymerization, when with first stage it makes excessively high temperature, while degree of polymerization of polyamic acid does not rise, imidization starts, is not desirable.

【0013】

一段重合および二段重合の場合とも重合溶媒としては、フェノール系溶媒および非プロトン性極性溶媒が用いられ、フェノール系溶媒としては、例えばフェノール、4-メキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、m-クレゾール等が挙げられ、非プロトン性極性溶媒としては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、カプロラクタム、テトラメチル尿素、スルホラン、ブチロラクトン等が挙げられる。

これらの重合溶媒は単独または混合して使用できる。

#### 【0014】

ポリイミドを成形品とする場合は、例えば、ポリアミク酸の溶液を、アセトン等の貧溶媒に加えることによりポリアミク酸を沈澱させ、得られた固体から溶媒を除去しさらに 120 deg C 以上、好ましくは 150 deg C 以上 350 deg C 以下の温度で加熱することによりイミド化反応を行えばよく、ガラス転移点が高いポリイミド樹脂の場合には射出成形等の成形が可能になる。

#### 【0015】

ポリイミドをフィルム状または膜状に成形する場合は、例えば、ポリアミク酸の溶液を、室温においてガラス板等に均一に塗布した後に、加熱炉に入れ、減圧下で予め 90 deg C 以下に加熱して溶媒を除去した後にイミド化反応を行う。

また、一旦硬化させた塊状、粒状等のポリイミドについても、再度溶媒に溶解した後に、例えば板ガラス上に塗布し、オーブン内で加熱して溶媒を除去することにより、透明なポリイミドフィルムまたはコーティング膜を得ることができる。

#### 【0016】

ポリイミドを溶解し得る溶媒は、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン、m-クレゾール、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンまたはジメチルスルホキシド等の極性溶媒である。

#### 【0017】

本発明の樹脂材料は、透明性の指標となる厚さ 15  $\mu$ m のフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、250~800nm の波長の範囲内における平均透過率が、70%以上であり、従来市販されているポリイミドや単に再結晶しただけの原料を用いたビスクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物

Also in case of one step polymerization and two-stage polymerization as polymerization solvent, it can use phenol type solvent and aprotic polar solvent, it can list for example phenol, 4-methoxy phenol, 2,6-dimethyl phenol, m-cresol etc as phenol type solvent, it can list for example N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide, caprolactam, tetramethyl urea, sulfolane, butyrolactone etc as the aprotic polar solvent.

alone or mixing, you can use these polymerization solvent.

#### 【0014】

When polyimide is designated as molded article, precipitating polyamic acid by adding solution of for example polyamic acid, to acetone or other poor solvent, it removes solvent from solid which it acquires and if it should have done imidization reaction furthermore by heating with temperature of 120 deg C or greater, preferably 150 deg C or greater 350 deg C or less, when it is a polyimide resin where glass transition temperature is low injection molding or other formation possible it becomes.

#### 【0015】

polyimide case it forms in film or film, in glass sheet etc application after doing, you insert in furnace in uniform solution of for example polyamic acid, in room temperature, heat 90 deg C or less beforehand under the vacuum and after removing solvent, you do imidization reaction.

In addition, massive it hardens once, concerning particulate or other polyimide, after for second time melting in solvent, application it does on for example sheet glass, it can heat inside oven and it can acquire transparent polyimide film or coating by removing solvent.

#### 【0016】

solvent which can melt polyimide is N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, pyridine, m-cresol, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone or dimethyl sulfoxide or other polar solvent.

#### 【0017】

As for resin material of this invention, average transmittance inside range of wavelength of 250 - 800 nm in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which it measured in the film of thickness 15  $\mu$ m which becomes index of transparency, with 70% or more, polyimide which is marketed until recently and with polyimide of the bicyclo [2.2.2] octane tetracarboxylic acid dianhydride which uses

のポリイミドでは到達し得ない値である。

ここで平均透過率 70%以上とは、さらに具体的に述べれば、厚さ 15  $\mu$ m のフィルムの紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、縦軸に 0~100%の透過率を採り、横軸に 250~800nm の範囲の波長を採ったグラフにおける透過部分の面積の全グラフ面積に対する比率が 70%以上であるということである。

【0018】

このように優れた透明性を有する本発明の樹脂材料は、ポリイミド本来の特性である耐熱性および靱性にも優れており、広範囲の分野に使用し得るが、リン原子を含まないのでエレクトロニクス分野にも使用でき、将来、光を使った応答が必要になるであろうと予想される光スイッチ等のフォトリソグラフィ分野、光ファイバーの分岐用の素子材料または液晶配向膜等に特に好適である。

【0019】

#### 【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0020】

#### 実施例 1

オイルバス中に設置された回転子式攪拌機、アリーン冷却管を備えた 30ml の三つ口フラスコ中に、窒素気流下、室温においてジアミノジフェニルエーテル (以下 DDE と略記する。) 400mg(2mmol)を含む N,N-ジメチルアセトアミド(以下 DMAc と略記する。)溶液 4.5gを加えて、次に 1,4-ビスクロ [2.2.2] オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物(これは通常 endo-exo ビシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物と呼ばれ、以下簡単のために endo-exo 酸二無水物と記す。)500mg(2mmol)を 5 回に分けて加えた。

1~4 回目については、加えた後にそれぞれ 90 deg C で 1 時間づつ、5 回目は 90 deg C で 44 時間反応させ、合計 48 時間の反応により、ポリアミック酸の溶液(濃度:0.18g/mlDMAc)を得た。

【0021】

本実施例に用いた原料および溶媒は、以下のよう方法で精製した。

sufficient starting material which recrystallization is done simply it is a value which cannot arrive.

If average transmittance 70 % or more, furthermore you express concretely here, it means that ratio for all graph surface area of surface area of transmissive section in graph which takes 0 - 100% transmittance in vertical axis in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum of the film of thickness 15  $\mu$ m, takes wavelength of range of 250 - 800 nm in horizontal axis is 70% or more.

【0018】

This way we are superior even in heat resistance, and toughness which are a polyimide intrinsic characteristics can use resin material of this invention which possesses transparency which is superior, for field of broad range, but because phosphorus atom is not included, be able to use for also electronics field, Susumu coming, Especially it is ideal in element material or liquid crystal alignment film etc for branch of field, optical fiber of optical switch or other photonics which is expected that response which used light becomes necessary.

【0019】

#### [Working Example(s)]

this invention is explained in detail with Working Example below, but range of this invention is not something which is limited with these Working Example.

【0020】

#### Working Example 1

In three-neck flask of 30 ml which have rotator type mixer, Allihn condenser which is installed in oil bath, 1,4-bis(2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride) [2.2.2] octane-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride (This is called endo-exo-bicyclo [2.2.2] octane tetracarboxylic acid dianhydride usually, endo-exo acid dianhydride inscribes for following simplicity.) dividing 500 mg (2 mmol) into 5 times next diamino diphenylether (Below DDE you briefly describe.) including N, N-dimethylacetamide (Below DMAc you briefly describe.) solution 4.5g which includes 400 mg (2 mmol) under nitrogen stream, in room temperature, it added.

Concerning 1 - 4 th time, after adding, respectively at a time 1 hour, 5 time 44 hours reacting with 90 deg C, acquired solution (concentration: 0.18 g/ml DMAc) of the polyamic acid with 90 deg C with reaction of total 48-hour.

【0021】

Like below it refined starting material and solvent which are used for the this working example, with method.

DMAc は、DMAc 1 l に対して  $P_2O_5$  (五酸化ニリン) 30g を加えて、室温で一晩攪拌した(不純物と N,N-ジメチルアミンを除去するため)。

$P_2O_5$  をデカンテーションで除いた後、BaO(酸化バリウム) 10g を加えて 1 時間還流した後、減圧蒸留した。

モレキュラーシーブ 4A を入れ、窒素雰囲気下、室温で遮光保存した。

endo-exo 酸二無水物は、特願平 6-119611 号に記載の方法により合成し、溶媒として無水酢酸を用いて再結晶後更に 1mmHg の減圧下で、180 deg C において昇華させて精製した。

DDE は、溶媒としてメタノールを用いて再結晶後に 1mmHg の減圧下、125 deg C で昇華させて精製した。

#### [0022]

上記ポリアミック酸溶液の一部をガラス板の上に塗布した後に、加熱炉に移して、減圧下で、80 deg C で 2 時間処理して溶媒を除去し、その後さらに 250 deg C で 2 時間加熱処理することによりイミド化反応を行わせて厚さ 15  $\mu$ m のポリイミドフィルムを得た。

該フィルムを用いて測定した、縦軸が 0~100% の透過率を、そして横軸が 250~800nm の波長を示す紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおいて、全面積に対する透過部分の占める割合は、71.9%であった。

また、赤外スペクトルのアミック酸に基づく  $1660\text{cm}^{-1}$  の吸収が全く認められないことから、このポリイミドにはアミック酸部分は全く含まれず、イミド閉環率は 100%であると考えられる。

#### [0023]

DMAc 溶液で測定したポリアミック酸の固有粘度は 0.40(dl/g)であり、得られたポリイミドフィルムのガラス転移点(TMA 法)は 383 deg C であった。

また、長さ 3mm、幅 2mm、厚さ 20  $\mu$ m の試験片を用いて TMA 装置により引張速度 1mm/分で測定したフィルムの引張強度は、63.5MPa であった。

以下、引張強度は同様の方法で測定した。

#### [0024]

また、上記ポリアミック酸溶液(濃度:0.18g/mlDMAc)2ml を大量のアセトンに加え

overnight it agitated DMAc, with room temperature  $P_2O_5$  (phosphorus pentoxide) including 30 g vis-a-vis DMAc 1 l, (In order to remove impurity and N, N- dimethyl amine).

After excluding  $P_2O_5$  with decantation, 1 hour reflux after doing, the vacuum distillation it did BaO (barium oxide) including 10 g.

You inserted molecular sieve 4A, under nitrogen atmosphere, light blocking retained with the room temperature.

It synthesized endo-exo acid dianhydride, with method which is stated in Japan Patent Application Hei 6-119611 number, making use of acetic anhydride as solvent after recrystallization furthermore under vacuum of 1 mmHg, sublimation doing in 180 deg C, it refined.

As solvent after recrystallization under vacuum of 1 mmHg, sublimation doing with 125 deg C, making use of methanol it refined DDE.

#### [0022]

Portion of above-mentioned polyamic acid solution on glass sheet application after doing with 80 deg C, moving to furnace, under vacuum, 2 hours treating it removed solvent, making imidization reaction do after that furthermore by 2 hours heat treatment doing with 250 deg C, it acquired polyimide film of thickness 15  $\mu$ m.

It measured making use of said film, ratio which transmissive section for the entire surface area vertical axis 0 - 100% transmittance, and in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum where horizontal axis shows wavelength of 250 - 800 nm, occupies was 71.9%.

In addition, from fact that it cannot recognize absorption of  $1660\text{cm}^{-1}$  which are based on amic acid of infrared spectrum completely, as for amic acid portion it is not completely included by this polyimide, imide closed ring ratio is thought that it is 100%.

#### [0023]

As for inherent viscosity of polyamic acid which was measured with DMAc solution as for glass transition temperature (TMA) of polyimide film which with 0.40 (dl/g), is acquired they were 383 deg C.

In addition, making use of test piece of length 3 mm, width 2 mm, thickness 20  $\mu$ m tensile strength of film which was measured with strain rate 1 mm/min due to TMA equipment was 63.5 MPa.

Below, it measured tensile strength with similar method.

#### [0024]

In addition, as it filters precipitate which was precipitated the above-mentioned polyamic acid solution (concentration:

て沈澱させた沈澱物をろ過し、沈澱物から DMAc およびアセトン溶媒を除去した後に、80 deg C で 2 時間および 250 deg C で 2 時間処理し、DMAc およびアセトンを完全に除去するとともにイミド化反応を行わせてポリイミドの固体 0.33g を得た。

得られた固体の各種溶媒に対する溶解度試験を行った結果、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、DMAc、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、m-クレゾール、ピリジンおよび濃硫酸に対して溶解した。

また、得られた固体のポリイミドを再び DMAc に溶解させ、上と同様に厚さ 15  $\mu$  m のポリイミドフィルムを得たが、ポリアミック酸溶液から直接得たフィルムと同等の物性を示した。

【0025】

#### 実施例 2

実施例 1 において使用した DDE の代わりに、溶媒としてベンゼン:n-ヘキサン配合比が 1:1(vol/vol)の混合溶媒を用いて 2 回再結晶を行った後に、1mmHg の減圧下で、110 deg C において昇華したジアミノジフェニルメタン(以下 DDM と略記する。)を用いた以外は、実施例 1 と全く同じ条件で実験を行った。

得られた厚さ 15  $\mu$  m のポリイミドフィルムの実施例 1 における同様の紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける透過部分の面積の全面積に占める割合は 71.5%であった。

DMAc 溶液で測定したポリアミック酸の固有粘度は 0.16(dl/g)であり、ポリイミドフィルムのガラス転移点(TMA 法)は 385 deg C であった。

【0026】

#### 実施例 3

実施例 1 において使用した endo-exo 酸二無水物の代わりに、実施例 1 における同様に精製した 1rC7-ビシクロ[2.2.2]オクタン-2c,3c,5c,6c-テトラカルボン酸二無水物(これは通常 exo-exo ビシクロ[2.2.2]オクタンテトラカルボン酸二無水物と呼ばれ、以下簡単のために exo-exo 酸二無水物と記す。)を用い、ポリアミック酸を製造するための反応温度を 95 deg C とした以外は、実施例 1 と全く同じ条件で実験を行った。

0.18 g/ml DMAc ) 2 ml in addition to acetone of large scale after removing DMAc and acetone solvent from precipitate, with 80 deg C 2 hours it treats with 2 hours and 250 deg C, DMAc and acetone are removed completely, making imidization reaction do, it acquired solid 0.33g of polyimide.

Result of doing solubility test for various solvent of solid which it acquires melted vis-a-vis N- methyl -2- pyrrolidone, N, N- dimethylformamide、 DMAc、 1, 3- dimethyl -2- imidazolidinone、 dimethyl sulfoxide、 m-cresol、 pyridine and concentrated sulfuric acid.

In addition, melting polyimide of solid which is acquired in the DMAc again, it acquired polyimide film of thickness 15  $\mu$  m in sameway as on, but property which is equal to film which is acquired directly from polyamic acid solution was shown.

【0025】

#### Working Example 2

In place of DDE which is used in Working Example 1, as solvent the benzene: n- hexane proportion after doing twice recrystallization 1: making use of mixed solvent of 1 (vol/vol ), under vacuum of 1 mmHg, other than using diamino diphenylmethane (Below DDM you briefly describe. ) which sublimation is done, experiment was done with completely same condition as Working Example 1 in 110 deg C.

When in Working Example 1 of polyimide film of thickness 15  $\mu$  m which it acquires ratio which is occupied in entire surface area of surface area of transmissive section in graph of similar ultraviolet light \* visible light absorption spectrum was 71.5%.

As for inherent viscosity of polyamic acid which was measured with DMAc solution with 0.16 (dl/g ), as for glass transition temperature (TMA ) of polyimide film they were 385 deg C.

【0026】

#### Working Example 3

When in place of endo-exo acid dianhydride which is used in Working Example 1, in Working Example 1 other than designating reaction temperature in order to produce polyamic acid making use of 1 rC7-bicyclo [2.2 . 2] octane-2c,3c,5c,6c-tetracarboxylic acid dianhydride (This is called exo-exo bicyclo [2.2 . 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride usually, exo-exo acid dianhydride inscribes for following simplicity. ) which was refined in same way, as 95 deg C, experiment was done with completely same condition as Working Example 1.

得られた厚さ 15  $\mu$ m のポリイミドフィルムを用いて測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に対する透過部分の面積の占める割合は 74.0%であった。

得られた透過率の曲線を図 1 に示す。

DMAc 溶液で測定したポリアミク酸の固有粘度は 0.34(dl/g)であり、ポリイミドフィルムで測定したガラス転移点(TMA 法)は 385 deg C、フィルムの引張強度は 96.4MPa であった。

【0027】

#### 実施例 4

実施例 1 において使用した DDE の代わりに、溶媒としてメタノールを用いて 2 回再結晶を行った後に、1mmHg の減圧下で、150 deg C において昇華した 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下 1,3-BAB と略記する。)を用いた以外は、実施例 1 と全く同じ条件で実験を行った。

得られた厚さ 15  $\mu$ m のポリイミドフィルムを用いて測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に占める透過部分の面積の割合は、78.5%であった。

得られた透過率の曲線を図 1 に示す。

DMAc 溶液で測定したポリアミク酸の固有粘度は 0.18(dl/g)であり、ポリイミドフィルムのガラス転移点(TMA 法)は 211 deg C、フィルムの引張強度は 57.4MPa であった。

【0028】

#### 比較例 1

実施例 1 において endo-exo ビシクロ[2.2.2]オクタテトラカルボン酸二無水物と DDE を再結晶後昇華することなく用いた以外は、実施例 1 と全く同じ条件で実験を行い、厚さ 15  $\mu$ m のポリイミドフィルムを得た。

紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に対する透過部分の面積の占める割合は、63.0%であった。

得られた透過率の曲線を図 1 に示す。

【0029】

#### 比較例 2

Ratio which surface area of transmissive section for entire surface area in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which was measured making use of polyimide film of thickness 15  $\mu$ m which it acquires occupies was 74.0%.

curve of transmittance which it acquires is shown in Figure 1.

As for inherent viscosity of polyamic acid which was measured with DMAc solution with 0.34 (dl/g), as for glass transition temperature (TMA) which was measured with polyimide film as for tensile strength of 385 deg C, film they were 96.4 MPa.

【0027】

#### Working Example 4

In place of DDE which is used in Working Example 1, as solvent after doing twice recrystallization making use of methanol, under vacuum of 1 mmHg, 1 and 3 -bis where sublimation it does other than using (3 -aminophenoxy) benzene (Below 1 and 3 -BA B you briefly describe.), experiment was done with completely same condition as Working Example 1 in 150 deg C.

Ratio of surface area of transmissive section which is occupied in entire surface area in the graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which was measured making use of polyimide film of the thickness 15  $\mu$ m which it acquires was 78.5%.

curve of transmittance which it acquires is shown in Figure 1.

As for inherent viscosity of polyamic acid which was measured with DMAc solution with 0.18 (dl/g), as for glass transition temperature (TMA) of polyimide film as for tensile strength of 211 deg C, film they were 57.4 MPa.

【0028】

#### Comparative Example 1

In Working Example 1 other than using endo-exobicyclo [2.2. 2] octane tetracarboxylic acid dianhydride and DDE the sublimation after recrystallization without doing, experiment was done with the completely same condition as Working Example 1, polyimide film of thickness 15  $\mu$ m was acquired.

Ratio which surface area of transmissive section for entire surface area in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum occupies was 63.0%.

curve of transmittance which it acquires is shown in Figure 1.

【0029】

#### Comparative Example 2

厚さ 15  $\mu$  m のカプトン(デュポン社製)のフィルムを用いて測定した紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフにおける全面積に対する透過部分の面積の占める割合は、49.2%であった。

得られた透過率の曲線を図 1 に示す。

【0030】

【発明の効果】

本発明のポリイミド樹脂材料は、フッ素原子またはリン原子を全く含まないにも拘らず優れた透明性を有し、またポリイミド本来の優れた耐熱性および靱性も有するので、経済的で広範囲の分野に有用な樹脂材料であり、特にフィルムまたはコーティング膜に好適である。

殊にリン原子を含まないので、エレクトロニクス分野において有用であり、また光スイッチ等のフォトニクスの分野、光ファイバーの分岐用の素子材料および液晶配向膜等の分野において有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例 3、実施例 4 および比較例 1 で製造したポリイミドならびに比較例 2 で用いたカプトンの紫外線・可視光吸収スペクトルのグラフである。

**Drawings**

【図1】

Ratio which surface area of transmissive section for entire surface area in graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum which was measured making use of film of Kapton (Dupont Co. make) of thickness 15  $\mu$  m occupies was 49.2%.

curve of transmittance which it acquires is shown in Figure 1.

【0030】

[Effects of the Invention]

polyimide resin material of this invention does not include fluorine atom or phosphorus atom completely of to possess transparency which is superior in spite, in addition because it possesses also polyimide original heat resistance and the toughness which are superior, with economical in field of broad range with useful resin material, ideal especially it is film or coating.

Because in particular phosphorus atom is not included, being useful in electronics field, it is useful in addition in element material and liquid crystal alignment film or other field for branch of the field, optical fiber of optical switch or other photo ニクス.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a graph of ultraviolet light \* visible light absorption spectrum of Kapton which is used with Working Example 3, Working Example 4 of this invention and polyimide and Comparative Example 2 which are produced with the Comparative Example 1.

[Figure 1]

